

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年3 月27 日 (27.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/025089 A1

(51) 国際特許分類: C09K 11/64, H01J 11/02, 17/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09262

(22) 国際出願日: 2002 年9 月11 日 (11.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2001-276301 2001 年9 月12 日 (12.09.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電  
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-  
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市  
大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 青木 正樹  
(AOKI, Masaki) [JP/JP]; 〒562-0024 大阪府 箕面市  
粟生新家 5-1 2-1 Osaka (JP). 河村 浩幸 (KAWA-  
MURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒576-0022 大阪府 交野

市 藤が尾 5-2 8-9 Osaka (JP). 杉本 和彦 (SUGI-  
MOTO, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒612-8485 京都府 京都市  
伏見区羽東師志水町 1 3 8-8-A-2 0 1 Kyoto (JP).  
大谷 光弘 (OTANI, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒590-0024 大  
阪府 堺市向陵中町 3-8-3 1 Osaka (JP). 日比野 純  
一 (HIBINO, Junichi) [JP/JP]; 〒572-0802 大阪府 寝屋  
川市 打上 9 1 9-1-A 7 1 2 Osaka (JP).

(74) 代理人: 岩橋 文雄, 外(IWAHASHI, Fumio et al.); 〒  
571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地 松下  
電器産業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SK, TR).

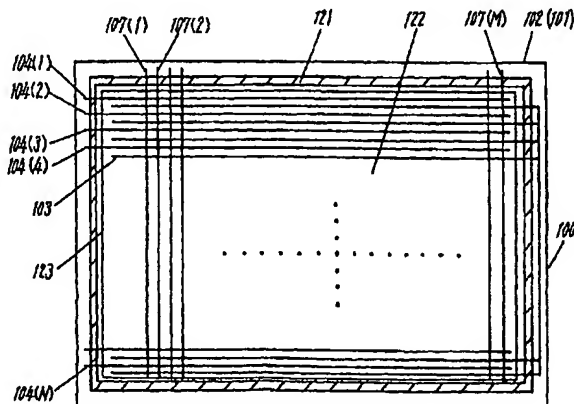
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PLASMA DISPLAY APPARATUS, FLUORESCENT MATERIAL, AND FLUORESCENT MATERIAL MANUFAC-  
TURING METHOD

(54) 発明の名称: プラズマディスプレイ装置及び蛍光体及び蛍光体の製造方法



(57) Abstract: Adsorption of water by the surface of  
a blue fluorescent material is suppressed to improve  
degradation in luminance, change in chromaticity or  
discharge characteristic of the fluorescent material. In  
a fluorescent layer used in a plasma display, adsorption  
of water by the surface of the blue fluorescent material  
is suppressed, and degradation in luminance, change  
in chromaticity or discharge characteristic of the  
fluorescent material is improved by eliminating  
oxygen defects in the vicinity of a layer (Ba-O layer)  
containing Ba atoms of the blue fluorescent material.

[続葉有]

WO 03/025089 A1



---

(57) 要約:

青色蛍光体表面への水の吸着をおさえ、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは放電特性の改善を行うことを目的とする。

プラズマディスプレイに用いられる蛍光体層において、青色蛍光体のBa原子を含有する層（Ba-O層）近傍の酸素の欠陥をなくすことで、青色蛍光体表面への水の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは、放電特性の改善を行うものである。

## 明細書

## プラズマディスプレイ装置及び蛍光体及び蛍光体の製造方法

## 5 技術分野

本発明は例えば、テレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレイ装置及びそれに用いる蛍光体及びその蛍光体の製造方法に関する。

## 10 背景技術

近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下PDPという）を用いた表示装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

- 15 PDPによるプラズマディスプレイ装置は、いわゆる3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には3原色である赤（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子は
- 20 PDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、赤色を発光する（Y G d） $\text{BO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、緑色を発光する $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ 、青色を発光する $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ が知られている。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混

25

ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応されて作成される（例えば、蛍光体ハンドブック P 219、225 オーム社参照）。この焼成により得られた蛍光体粒子は、粉砕してふるいわけ（赤、緑の平均粒径：2 μm～5 μm、青の平均粒径：3 μm～10 μm）を行ってから使用している。

蛍光体粒子を粉砕、ふるいわけ（分級）する理由は、一般に PDP に蛍光体層を形成する場合において各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法が用いられており、ペーストを塗布した際に蛍光体の粒子径が小さく、均一である（粒度分布がそろっている）方がよりきれいな塗布面が得易いためである。

つまり、蛍光体の粒子径が小さく、均一で形状が球状に近いほど、塗布面がきれいになり、蛍光体層における蛍光体粒子の充填密度が向上するとともに粒子の発光表面積が増加し、アドレス駆動時の不安定性も改善される。理論的にはプラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができると考えられるからである。

しかしながら、蛍光体粒子の粒径を小さくすることで蛍光体の表面積が増大したり、蛍光体表面の欠陥が増大したりする。そのため、蛍光体表面に多くの水や炭酸ガスあるいは、炭化水素系の有機物が付着しやすくなる。特に、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  や  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  からなる青色蛍光体の場合は、これらの結晶構造が層状構造を有しており（例えば、ディスプレイアンドイメージング 1999. Vol. 7、pp 225～234）、その層の中で Ba 原子を含有する層（Ba-O 層）近傍の酸素（O）に欠損を有している

（例えば、応用物理、第70巻 第3号 2001年 pp 31

0)。

そのため、蛍光体の Ba-O 層の表面に空気中に存在する水が選択的に吸着してしまう。したがって、パネル製造工程中で水が大量にパネル内に放出され、放電中に蛍光体や MgO と反応して輝度劣化や色度変化（色度変化による色ずれや画面の焼き付け）、あるいは駆動マージンの低下や放電電圧の上昇といった問題点が生じる。これらの問題点を解決するために、従来 Ba-O 層の欠陥の修復することを目的に蛍光体表面に  $Al_2O_3$  の結晶を全面にコーティングする方法が考案されている（例えば特開 2001-55567 号公報）。

しかしながら、全面にコートすることによって、紫外線の吸収が起こり、蛍光体の発光輝度が低下し、また、紫外線により輝度が低下するという問題点が生じていた。

## 15 発明の開示

本発明は上記問題点を解決するために、青色蛍光体表面への水の吸着をおさえ、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは放電特性の改善を行うことを目的とするものである。特に本発明は、青色蛍光体の Ba 原子を含有する層（Ba-O 層）近傍の酸素の欠陥をなくすことで、青色蛍光体表面への水の吸着を抑え、蛍光体の輝度劣化や色度変化あるいは、放電特性の改善を行うものである。

こうした目的を達成するために、本発明のプラズマディスプレイ装置は、1 色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネ

ルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は青色蛍光体を有し、かつ当該青色蛍光体は、AlあるいはMg元素の一部をTi、Zr、Hf、Si、Ge、Sn、Ceの内のいずれか一種以上の元素で置換した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ あるいは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物で構成したものである。

また本発明の蛍光体は、紫外線により励起されて可視光を発光する $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ あるいは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の結晶構造からなる青色蛍光体であって、当該蛍光体を構成するAlあるいはMg元素を4価の価数を取る元素で置換する蛍光体である。

また本発明の蛍光体の製造方法は、青色蛍光体を構成する元素（Ba、Mg、Al、Eu、M（ただしMは、Ti、Zr、Si、Ge、Sn、Ceのいずれか一種））を含む金属塩あるいは有機金属塩と水性媒体を混合することにより混合液を作成する混合液作成工程と、当該混合液を乾燥後還元雰囲気中で焼成して $Ba_{1-x}(Mg_{1-a}Ma)(Al_{1-b}Mb)Al_{10}O_{17}:Eu_x$ および $Ba_{1-x-y}Sr_y(Mg_{1-a}Ma)(Al_{1-b}Mb)Al_{10}O_{17}:Eu_x$ 蛍光体（ただしMは、Ti、Zr、Hf、Si、Ge、Sn、Ceのいずれか一種）を作成する工程を有するものである。

#### 図面の簡単な説明

FIG. 1 は、本発明の一実施の形態に係るPDPの前面ガラス基板を除いた平面図、FIG. 2 は同PDPの画像表示領域の構造の一部を断面で示す斜視図、FIG. 3 は本発明の一実施の形態に係るプ

ラズマディスプレイ装置のブロック図、FIG. 4 は本発明の一実施の形態に係る PDP の画像表示領域の構造を示す断面図、FIG. 5 は同 PDP の蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図、FIG. 6 は本発明の一実施の形態に係る青色蛍光体の原子構造を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

まず、青色蛍光体の Ba-O 層近傍の酸素欠陥を無くすことによる作用効果について説明する。

10 PDP などに用いられている蛍光体は、固相反応法や水溶液反応法等で作成されているが、粒子径が小さくなると欠陥が発生しやすくなる。特に固相反応では蛍光体を焼成後粉碎することで、多くの欠陥が生成することが知られている。また、パネルを駆動する時の放電によって生じる波長が 147 nm の紫外線によつて  
15 も、蛍光体に欠陥が発生するということも知られている（例えば、電子情報通信学会 技術研究報告、EID99-94 2000 年 1 月 27 日）。

特に青色蛍光体である  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  は、蛍光体自身、特に Ba-O 層に酸素欠陥を有していることも知られている（例  
20 えば、応用物理、第 70 巻 第 3 号 2001 年 pp 310）。

FIG. 6 は、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  青色蛍光体の Ba-O 層の構成を模式的に示した図である。

従来の青色蛍光体について、これらの欠陥が発生することそのものが、輝度劣化の原因であるとされてきた。すなわち、パネル  
25 駆動時に発生するイオンによる蛍光体の衝撃によってできる欠陥

や、波長 147 nm の紫外線によってできる欠陥が劣化の原因であるとされてきた。

本発明者らは、輝度劣化の原因の本質は欠陥が存在することだけで起こるのではなく、Ba-O層近傍の酸素(O)欠陥に選択的に水や炭酸ガスが吸着し、その吸着した状態に紫外線やイオンが照射されることによって蛍光体が水と反応して輝度劣化や色ずれが起こることを見出した。すなわち、青色蛍光体中のBa-O層近傍の酸素欠陥に水や炭酸ガスを吸着することによって、種々の劣化が起こるという知見を得た。

これらの知見から青色蛍光体のBa-O層近傍の酸素欠陥を低減させることで、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、パネル作成工程やパネルの駆動時の青色蛍光体の劣化防止を行った。

ここで、Ba-O層近傍の酸素欠陥を低減させるために、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu、あるいはBaSrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Euの結晶構造を有する青色蛍光体のアルミニウム(Al)あるいはマグネシウム(Mg)元素の一部を4価の価数を取る元素で置換することで、Ba-O層近傍の酸素欠陥を低減させた。

次に、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>中のAl、Mgの一部を4価イオンで置換することの作用効果について説明する。

青色蛍光体であるBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu中のAl、Mgはそれぞれ3価、2価のプラスイオンとして存在している。その内のいずれかの位置に4価のプラスイオンであるチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、セリウム(Ce)等で置換することにより、プラスの電荷が結晶中に増大する。このプラ



ス電荷を中和するために（電荷を補償するために）Ba元素の近傍酸素欠陥をマイナス電荷を持つ酸素が埋めるため、結果としてBa-O層近傍の酸素欠陥が低減できるものと考えられる。

以下、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

- 5      ここで、蛍光体本体の製造方法としては、従来の酸化物や炭酸  
化物原料をフラックスを用いた固相焼結法や、有機金属塩や硝酸  
塩を用い、これらを水溶液中で加水分解したり、アルカリ等を加  
えて沈殿させる共沈法を用いて蛍光体の前駆体を作成し、次にこ  
れを熱処理する液相法、あるいは蛍光体原料が入った水溶液を加  
10    熱された炉中に噴霧して作成する液体噴霧法等の蛍光体の製造方  
法が考えられるが、いずれの方法で作成した蛍光体を用いてもBa  
MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu中のAlやMg元素の一部を4価のイオン  
(Ti、Zr、Hf、Si、Ge、Sn、Ce)で置換すること  
の効果があることが判明した。
- 15    次に、蛍光体の作成方法の一例として、青色蛍光体の固相反応  
法による製法について述べる。原料として、BaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MO<sub>2</sub>（ただし、Mは、Ti、Zr、Hf、  
Si、Ge、Sn、Ce）等の炭酸化物や酸化物と、焼結促進剤  
としてのフラックス(AlF<sub>3</sub>、BaCl<sub>2</sub>)を少量加えて1400℃  
20    で2時間焼成した後、これを粉碎およびふるい分けを行い、次に  
1500℃で2時間還元性雰囲気(H<sub>2</sub>5%、N<sub>2</sub>)中で焼成し、  
再び粉碎とふるい分けを行い、蛍光体とする。

水溶液から蛍光体を作成する場合（液相法）は、蛍光体を構成  
する元素を含有する有機金属塩、例えばアルコキシドやアセチル  
25    アセトンあるいは硝酸塩を水に溶解した後、加水分解して共沈物

(水和物)を作成し、それを水熱合成(オートクレーブ中で結晶化)したり、空気中で焼成あるいは高温炉中に噴霧して得られた粉体を1500℃で2時間、還元性雰囲気(H<sub>2</sub>5%、N<sub>2</sub>)中で焼成して蛍光体とする。

- 5 次に、上記の方法で得られた青色蛍光体を粉碎後、ふるいわけを行って蛍光体とする。

なお、Al、Mgと置換する4価のイオン(Ti、Zr、Hf、Si、Sn、Ge、Ce)の置換量は、Al、Mgに対して0.01%~3%が望ましい。置換量が0.01%以下では輝度劣化  
10 を防止する効果は小さく、3%以上になると蛍光体の輝度が低下する。また、上記の4価のイオンがBa、やEuイオンと置換せずにAl、Mgイオンと置換していることについては、青色の発光スペクトルの波長が置換量にかかわらず、450nmであることから確認できた。

- 15 このように従来の青色蛍光体粉作成工程を用いて、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu結晶中のAl、Mgイオンを4価のイオンで置換することで、青色蛍光体の輝度を低下させることなく、水に対して強い(蛍光体焼成工程や、パネル封着工程、パネルエージング工程あるいは、パネル駆動中に発生する水や炭酸ガスに耐久性を持つ)蛍光体  
20 が得られる。

そして、本発明に係るプラズマディスプレイ装置は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するPDPを備え、前記青色蛍光体層は、粒度分布  
25 のそろったBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu、BaSrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:

Eu 結晶中の Al、Mg イオンを 4 価のイオン (Ti、Zr、Hf、Si、Sn、Ge、Ce) で置換した青色蛍光体粒子から構成されていることを特徴とする。

BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu、BaSrMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu の Al  
5 あるいは Mg イオンの一部を 4 価のイオン (Ti、Zr、Hf、Si、Sn、Ge、Ce) で置換した青色蛍光体粒子の粒径は 0.05 μm ~ 3 μm と小さく、粒度分布も良好である。また、蛍光体層を形成する蛍光体粒子の形状が球状であればさらに充填密度が向上し、実質的に発光に寄与する蛍光体粒子の発光面積が増加  
10 する。したがって、プラズマディスプレイ装置の輝度も向上すると共に、輝度劣化や色ずれが抑制されて輝度特性に優れたプラズマディスプレイ装置が得ることができる。

ここで、蛍光体粒子の平均粒径は、0.1 μm ~ 2.0 μm の範囲がさらに好ましい。また粒度分布は最大粒径が平均値の 4 倍  
15 以下で最小値が平均値の 1/4 以上がさらに好ましい。蛍光体粒子において紫外線が到達する領域は、粒子表面から数百 nm 程度と浅く、ほとんど表面しか発光しない状態であり、こうした蛍光体粒子の粒径が 2.0 μm 以下になれば、発光に寄与する粒子の表面積が増加して蛍光体層の発光効率の高い状態に保たれる。ま  
20 た 3.0 μm 以上であると、蛍光体の厚みが 20 μm 以上必要となり、放電空間が十分確保できない。0.1 μm 以下であると、欠陥が生じやすく、輝度が向上しない。

また、蛍光体層の厚みを蛍光体粒子の平均粒径の 8 ~ 25 倍の範囲内にすれば、蛍光体層の発光効率が高い状態を保ちつつ放電  
25 空間を十分に確保することができるので、プラズマディスプレイ

装置における輝度を高くすることができる。特に蛍光体の平均粒径が  $3\ \mu\text{m}$  以下であるとその効果は大きい（映像情報メディア学会 IDY 2000-317. pp 32）。

ここで、プラズマディスプレイ装置における青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$  あるいは  $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$  で表される化合物を用いることができる。ここで、前記化合物における X の値は、 $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.5$  であれば、輝度が高くなるので好ましい。

10 プラズマディスプレイ装置における赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3:\text{Eu}_x$  あるいは  $(\text{Y}, \text{Gd})_{1-x}\text{BO}_3:\text{Eu}_x$  で表される化合物を用いることができる。

ここで、赤色蛍光体の化合物における X の値は、 $0.05 \leq X \leq 0.20$  であれば、輝度および輝度劣化に対して優れた効果を発揮するため好ましい。

プラズマディスプレイ装置における緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}_x$  あるいは  $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Mn}_x$  で表される化合物を用いることができる。

ここで、上記緑色蛍光体の化合物における X の値は、 $0.01 \leq X \leq 0.10$  であることが、輝度および輝度劣化に対して優れた効果を発揮するため好ましい。

また、本発明に係るプラズマディスプレイパネルの製造方法は、第 1 のパネルの基板上に、 $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$  あるいは  $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$  の青色蛍光体の Al あるいは、  
25 Mg イオンを 4 価のイオンで置換した蛍光体粒子および赤色、緑

色蛍光体粒子とバインダとからなるペーストを配設する配設工程と、当該第1のパネル上に配設されたペーストに含まれるバインダを焼失させる焼成工程と、焼成工程により蛍光体粒子が基板上に配設された第1のパネルと第2のパネルとを重ね合わせて封着する工程とを備えることを特徴とする。これにより、輝度および輝度劣化に優れた効果を発揮するプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

また、本発明にかかる蛍光体は蛍光灯にも応用できる。この場合は、紫外線により励起されて可視光を発光する蛍光体層を有する蛍光灯であって、前記蛍光体層は、表面に撥水処理を行なった蛍光体粒子を含んで構成されていることを特徴とする。このように構成することにより、蛍光体粒子自体が発光特性に優れ、輝度および輝度劣化に優れた効果を発揮する蛍光灯とすることができる。

以下、本発明の一実施の形態に係るプラズマディスプレイ装置について図面を参照しながら説明する。

FIG. 1 は PDP における前面ガラス基板を取り除いた概略平面図であり、FIG. 2 は PDP の画像表示領域における部分断面斜視図である。なお、FIG. 1 においては表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするため一部省略して図示している。この FIG. 1 及び FIG. 2 を参照しながら PDP の構造について説明する。

FIG. 1 に示すように、PDP 100 は、前面ガラス基板 101（図示せず）と、背面ガラス基板 102 と、N本の表示電極 103 と、N本の表示スキャン電極 104（N本目を示す場合はその

数字を付す) と、M本のアドレス電極群107 (M本目を示す場合はその数字を付す) と、M本のアドレス電極群107 (M本目を示す場合はその数字を付す) と、斜線で示す気密シール層121などからなり、各電極103、104及び107による3電極構造の電極マトリックスを有しており、表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点にセルが形成されている。

このPDP100は、FIG. 2に示すように、前面ガラス基板101の1主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層105、MgO保護層106が配された前面パネルと、背面ガラス基板102の1主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109、および蛍光体層110R、110G、および青色蛍光体中のAl、Mg元素を4価の価数を取る元素で置換した蛍光体層110Bが配された背面パネルとを張り合わせ、前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスを封入することにより構成されている。

プラズマディスプレイ装置の表示駆動を行う場合は、FIG. 3に示すようにPDP100に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を接続し、コントローラ152の制御に従い、点灯させようとするセルにおいて、表示スキャン電極104とアドレス電極107に信号電圧を印加してその間でアドレス放電を行った後、表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯し、各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示さ

れる。

次に、上述した P D P 1 0 0 について、その製造方法を FIG. 4 および FIG. 5 を参照しながら説明する。

#### ① 前面パネルの作成

5 前面パネルは、前面ガラス基板 1 0 1 上に、まず各 N 本の表示電極 1 0 3 および表示スキャン電極 1 0 4 (FIG. 2 においては各 2 本のみ表示している。)を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上を誘電体ガラス層 1 0 5 で被覆し、さらに誘電体ガラス層の表面に M g O 保護層 1 0 6 を形成することによって作  
10 成する。

表示電極 1 0 3 および表示スキャン電極 1 0 4 は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成する。

誘電体ガラス層 1 0 5 は、鉛系のガラス材料を含むペーストを  
15 スクリーン印刷で塗布した後、所定温度、所定時間 (例えば 5 6 0 ℃で 2 0 分) 焼成することによって、所定の層の厚み (約 2 0 μ m) となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えば P b O ( 7 0 w t % )、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( 1 5 w t % )、S i O<sub>2</sub> ( 1 0 w t % )、および A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( 5 w t % ) と有機バイ  
20 ンダ ( α - ターピネオールに 1 0 % のエチルセルローズを溶解したもの) との混合物を使用する。

ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に、樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さら  
25 に、こうした有機バインダに分散剤 (例えば、グリセルトリオレ

エート)を混入させてもよい。

MgO保護層106は、酸化マグネシウム(MgO)から成るものであり、例えばスパッタリング法やCVD法(化学蒸着法)によって層が所定の厚み(約0.5μm)となるように形成する。

## 5 ②背面パネルの作成

背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後、焼成することによってM本のアドレス電極107を列方向に配列した状態で形成する。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布して誘電体ガラス層108を形成し、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後焼成することによって、隔壁109を形成する。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つのセル(単位発光領域)毎に区画される。

15 FIG.4はPDP100の一部断面図である。同図に示すように、隔壁109の間隙寸法Wが一定値32インチ~50インチのHDTVに合わせて130μm~240μm程度に規定される。

そして、隔壁109間の溝に、赤色(R)、緑色(G)、Ba<sub>1-x</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sub>x</sub>あるいはBa<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>y</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sub>x</sub>のAlあるいは、Mg元素イオンを4価の元素イオンで置換した青色(B)の各蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを400~590℃の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、110G、110Bが形成さ  
25 れる。



この蛍光体層 110R、110G、110B のアドレス電極 107 上における積層方向の厚み L は、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ 8 ～ 25 倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度（発光効率）を確保するためには、蛍光体層は放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収することが必要であり、蛍光体粒子が最低でも 8 層、好ましくは 20 層程度積層された厚みを保持することが望ましい。それ以上の厚みとなると、蛍光体層の発光効率はほとんど飽和してしまうとともに、20 層程度積層された厚みを超えると放電空間 122 の大きさを十分に確保できなくなるからである。

また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状であれば、球状でない粒子を使用する場合と比べ、積層段数が同じ場合であっても蛍光体層の充填度が高まるとともに、蛍光体粒子の総表面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加し、さらに発光効率が高まる。この蛍光体層 110R、110G、110B の合成方法、および青色蛍光体層に用いる 4 価のイオンが置換された青色蛍光体粒子の製造法については後述する。

### ③ パネル張り合わせによる PDP の作成

このようにして作成された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介挿させ、これを例えば 450℃ 程度で 10 ～ 20 分間焼成して気密シール層 121 (FIG. 1) を形成することにより封着される。そして、一

且放電空間 1 2 2 内を高真空（例えば、 $1.1 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ）に排気した後、放電ガス（例えば、He-Xe系、Ne-Xe系の不活性ガス）を所定の圧力で封入することによってPDP 100を作成する。

5      ④ 蛍光体層の形成方法について

FIG. 5 は蛍光体層 1 1 0 R、1 1 0 G、1 1 0 Bを形成する際に用いるインキ塗布装置 2 0 0 の概略構成図である。FIG. 5 に示すように、インキ塗布装置 2 0 0 は、サーバ 2 1 0、加圧ポンプ 2 2 0、ヘッド 2 3 0などを備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ 10 2 1 0 から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ 2 2 0 によりヘッド 2 3 0 に加圧されて供給される。

ヘッド 2 3 0 にはインキ室 2 3 0 a およびノズル 2 4 0 が設けられており、加圧されてインキ室 2 3 0 a に供給された蛍光板インキは、ノズル 2 4 0 から連続的に吐出されるように構成されている。このノズル 2 4 0 の口径 D は、ノズルの目詰まり防止のため 30  $\mu\text{m}$  以上とし、かつ塗布の際の隔壁からのみ出し防止のため隔壁 1 0 9 間の間隔 W（約 130  $\mu\text{m}$  ~ 200  $\mu\text{m}$ ）以下にすることが望ましく、通常 30  $\mu\text{m}$  ~ 130  $\mu\text{m}$  に設定している。

ヘッド 2 3 0 は、図示しないヘッド走査機構によって直線的に 20 駆動されるように構成されており、ヘッド 2 3 0 を走査させるとともにノズル 2 4 0 から蛍光体インキ 2 5 0 を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板 1 0 2 上の隔壁 1 0 9 間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は 25℃において、1500 ~ 30000センチポアズ（C 25 P）の範囲に保たれている。

なお、上記サーバ 210 には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ 230 は、インキ室 230a やノズル 240 の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに  
5 放電加工することによって作成されたものである。

また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えばフォトリソグラフィ法、スクリーン印刷法、および蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。

10 蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合され、粘度が 1500～30000 センチポアズ (CP) となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤 (0.1～5 wt %) 等を添加してもよい。

この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、(Y、G  
15 d)  $_{1-x} \text{BO}_3 : \text{Eu}_x$ 、または  $\text{Y}_2\text{-XO}_3 : \text{Eu}_x$  で表される化合物が  
用いられる。これらは、その母体材料を構成する Y 元素の一部が  
Eu に置換された化合物である。ここで、Y 元素に対する Eu 元  
素の置換量 X は、 $0.05 \leq X \leq 0.20$  の範囲となることが好  
ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度  
20 劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられ  
る。一方、この置換量以下である場合には、発光中心である Eu  
の組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できな  
くなるためである。

緑色蛍光体としては、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19} : \text{Mn}_x$ 、または  $\text{Zn}_{2-x}$   
25  $\text{SiO}_4 : \text{Mn}_x$  で表される化合物が用いられる。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$

19:  $Mn_x$  は、その母体材料を構成する Ba 元素の一部が Mn に置換された化合物であり、 $Zn_{1-x}SiO_4:Mn_x$  は、その母体材料を構成する Zn 元素の一部が Mn に置換された化合物である。ここで、Ba 元素および Zn 元素に対する Mn 元素の置換量 X は、  
 5 上記赤色蛍光体のところで説明したものと同様の理由により、 $0.01 \leq X \leq 0.10$  の範囲となることが好ましい。

青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、または  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  で表される化合物が用いられる。  
 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$   
 10  $x$  は、その母体材料を構成する Ba 元素の一部が Eu あるいは Sr に置換された化合物である。ここで、Ba 元素に対する Eu 元素の置換量 X は上記と同様の理由により、前者の青色蛍光体は  $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.5$  の範囲となることが好ましい。

15 また、Al、Mg 元素イオンと置換させる 4 価の元素イオン (Ti、Zr、Hf、Si、Ge、Sn、Ce) の置換量は、 $Ba(Mg_{1-a}Ma)(Al_{1-b}Mb)_{10}O_{17}:Eu_x$  とすると、 $0.001 \leq a \leq 0.03$ 、 $0.001 \leq b \leq 0.03$  の範囲となることが好ましい。すなわち 0.1% ~ 3% の範囲が好ましい。

20 蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い (インキの 0.1 ~ 10 wt % を混合)、溶媒としては、 $\alpha$ -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダとして、PMA や PVA などの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテル  
 25 などの有機溶媒を用いることもできる。

本実施の形態において、蛍光体粒子には、固相焼成法、水溶液法、噴霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。

① 青色蛍光体

( $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  について)

5 まず、混合液作成工程において、原料となる、硝酸バリウム  $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸マグネシウム  $Mg(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム  $Al(NO_3)_3$ 、硝酸ユーロピウム  $Eu(NO_3)_3$  をモル比が  $1-x:1:10:x$  ( $0.03 \leq x \leq 0.25$ ) となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作成する。この水性  
10 媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていてもよい。

また、4 価のイオン ( $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Si$ 、 $Sn$ 、 $Ge$ 、 $Ce$ ) を  $Mg$ 、 $Al$  と置換するための原料としては、上記 4 価のイオ  
15 ンの硝酸塩、塩化物、有機化合物を用いる。その置換量としては、 $(Mg_{1-a}Ma)(Al_{1-b}Mb)$  として、 $0.001 \leq a, b \leq 0.03$  となるように混合する。ただし、 $M$  は、4 価のイオンである。

次に、水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧  
20 しながら加熱することができる装置を用い、高圧容器中で所定温度 ( $100 \sim 300^\circ C$ )、所定圧力 ( $0.2 MPa \sim 10 MPa$ ) の下で水熱合成 ( $12 \sim 20$  時間) を行う。

次に、この粉体を還元雰囲気下、例えば水素を 5%、窒素を 95% 含む雰囲気中、所定温度、所定時間、例えば  $1350^\circ C$  で 2  
25 時間焼成し、次にこれを分級することにより  $Mg$ 、 $Al$  に 4 価の

イオンを一部置換した所望の青色蛍光体  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  を得ることができる。

水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は形状が球状となり、かつ平均粒径が  $0.05\mu m \sim 2.0\mu m$  程度の粒径が従来の固相反応から作成されるものに比べて小さく形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光体粒子の軸径比（短軸径／長軸径）が、例えば  $0.9$  以上  $1.0$  以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

10      また、前記水和混合物を金あるいは、白金の容器に入れずに、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によっても青色蛍光体を作成できる。

（ $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  について）

15      この蛍光体は、上述した  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  と原料が異なるのみで固相反応法で作成する。以下、その使用する原料について説明する。

原料として、水酸化バリウム  $Ba(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム  $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム  $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム  $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロピウム  $Eu(OH)_3$ 、  
20      を必要に応じたモル比となるように秤量し、次に  $Mg$ 、 $Al$  と置換する4価のイオン（ $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $Ce$ ）の酸化物や水酸化物を必要に応じた比になるように秤量し、これらをフラックスとしての  $AlF_3$  と共に混合し、所定の温度（ $1300^\circ C \sim 1400^\circ C$ ）、焼成時間（ $12 \sim 20$  時間）を経  
25      ることにより、 $Mg$ 、 $Al$  を4価のイオンで置換した  $Ba_{1-x-y}S$

$r_y \text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}_x$ を得ることができる。本方法で得られる  
蛍光体粒子の平均粒径は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$ 程度のものが  
得られる。

次にこれを還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%の  
5 雰囲気で所定温度（ $1000^\circ\text{C}$ から $1600^\circ\text{C}$ ）2時間焼成した  
後、空気分級機によって分級して蛍光体粉を作成する。なお、蛍  
光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、  
 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ 、  
 $\text{Ge}$ 、 $\text{Ce}$ 等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキ  
10 シドやアセチルアセトン等を用いて蛍光体を作成することもでき  
る。

## ② 緑色蛍光体

（ $\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4 : \text{Mn}_x$ について）

まず、混合液作成工程において、原料である硝酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸珪素 $\text{Si}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸マンガ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ を  
15 モル比で $2-x : 1 : x$ （ $0.01 \leq x \leq 0.10$ ）となるよう  
に混合し、次にこの混合溶液をノズルから超音波を印加しながら  
 $1500^\circ\text{C}$ に加熱した炉中に噴霧して緑色蛍光体を作成する。

（ $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{12}\text{O}_{19} : \text{Mn}_x$ について）

20 まず、混合液作成工程において、原料である硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、硝酸マンガ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ がモル比で $1-x : 12 : x$ （ $0.01 \leq x \leq 0.10$ ）となるように混合し、これをイオン交換水に溶解して混合液  
を作成する。

25 次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液（たとえば

アンモニア水溶液)を滴下することにより、水和物を形成させる。  
 その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなるカプセル中に入れて、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で所定温度、所  
 5 定圧力、例えば温度100～300℃、圧力0.2M～10MPaの条件下で所定時間、例えば、2～20時間水熱合成を行う。

その後、乾燥することにより、所望の $Ba_{1-x}Al_{11}O_{19}:Mn_x$ が得られる。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が0.1μm～2.0μm程度となり、その形状が球状となる。次  
 10 に、この粉体を空气中で800℃～1100℃でアニール処理した後、分級して緑色の蛍光体とする。

### ③ 赤色蛍光体

( $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ について)

混合液作成工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2$   
 15 ( $NO_3$ )<sub>3</sub>と水硝酸ガドリミウム $Gd_2(NO_3)_3$ とホウ酸 $H_3BO_3$ と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_3$ を混合し、モル比が1-X:2:X(0.05≤X≤0.20)でYとGdの比は65対35となるように混合し、次にこれを空气中で1200℃～1350℃で2時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得る。

20 ( $Y_{1-x}O_3:Eu_x$ について)

混合液作成工程において、原料である硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ を混合し、モル比が2-X:X(0.05≤X≤0.30)となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作成する。

25 次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液、



例えばアンモニア水溶液を添加し、水和物を形成させる。

その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高圧容器中で温度  $100 \sim 300$  °C、圧力  $0.2 \text{ MPa} \sim 10 \text{ MPa}$  の条件下で、 $3 \sim 12$  時間の水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行うことにより、所望の  $\text{Y}_{2-x}\text{O}_3 : \text{Eu}_x$  が得られる。

次にこの蛍光体を空気中で  $1300 \sim 1400$  °C、2 時間のアニール処理の後、分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により得られる蛍光体は粒径が  $0.1 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$  程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性の優れた蛍光体層を形成するのに適している。

なお、上述した PDP 100 の蛍光体層 110R、110G については、従来用いられてきた蛍光体で、蛍光体層 110B については、蛍光体を構成する Mg、Al イオンの一部を 4 価のイオンで置換した蛍光体粒子を使用した。特に、従来の青色蛍光体は、本発明の青色蛍光体と比べて各工程中の劣化が大きいとため、3 色同時に発光した場合の白色の色温度が低下する傾向があった。

そのため、プラズマディスプレイ装置においては、回路的に青色以外の蛍光体（赤、緑）のセルの輝度を下げることにより白表示の色温度を改善していたが、本発明による青色蛍光体を使用すれば、青色セルの輝度が高まり、またパネル作成工程中における劣化も少ないため、他の色のセルの輝度を意図的に下げることが不要となり、全ての色のセルの輝度を意図的に下げることが不要となる。したがって、全ての色のセルの輝度を十分に使用するこ

とができるので、白表示の色温度が高い状態を保ちつつ、プラズマディスプレイ装置の輝度を上げることができる。

また、本発明による青色蛍光体は、同じ紫外線により励起、発光する蛍光灯にも応用することができる。その場合には、蛍光管  
5 内壁に塗布されている従来の青色蛍光体粒子を構成するMg、Alイオンを4価のイオンで置換した青色蛍光体からなる蛍光体層に置換すればよい。

このように本発明を蛍光灯に適用すれば、従来の蛍光灯より輝度および輝度劣化に優れたものが得られる。

10 本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施の形態に基づくサンプルを作成し、そのサンプルについて性能評価実験を行った。その実験結果を以下に説明する。

作成した各プラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさ  
をもち（リブピッチ150 $\mu$ mのHD-TV仕様）、誘電体ガラ  
15 ス層の厚みは20 $\mu$ m、MgO保護層の厚みは0.5 $\mu$ m、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は0.08mmとなるように作成した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%混合したガスである。

サンプル1～10のプラズマディスプレイ装置に用いる各青色  
20 蛍光体粒子には、蛍光体を構成するMg、Alイオンを4価のイオンで置換した蛍光体を用いた。それぞれの合成条件を表1に示す。

試料 番号	青色蛍光体[Ba <sub>1-x</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>x</sub> ]		赤色蛍光体[(Y,Gd) <sub>1-x</sub> BO <sub>3</sub> :Eu <sub>x</sub> ]		緑色蛍光体[Zn <sub>2-x</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sub>x</sub> ]	
	Eu の量 X,y	製造方法 Al,Mg と置換する 4 価の元素と量(%)	Eu の量 X	製造方法	Mn の量 X	製造方法
1	X=0.03	Ti 0.1%	X=0.1	固相反応法	X=0.01	噴霧法
2	X=0.05	Zr 0.2%	X=0.2	噴霧法	X=0.02	水熱合成法
3	X=0.1	Si 0.5%	X=0.3	水溶液法	X=0.05	固相反応法
4	X=0.2	Hf 1.0%	X=0.15	水熱合成法	X=0.1	"
	青色蛍光体[Ba <sub>1-x-y</sub> Si <sub>y</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>x</sub> ]		赤色蛍光体[Y <sub>2-x</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>x</sub> ]		緑色蛍光体[Ba <sub>1-x</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>19</sub> :Mn <sub>x</sub> ]	
5	X=0.03 y=0.1	Sn 1.0%	X=0.01	水熱合成法	X=0.01	水熱合成法
6	X=0.1 y=0.3	Si 3.0%	X=0.1	噴霧法	X=0.02	噴霧法
7	X=0.1 y=0.5	Ge 2.0%	X=0.15	水溶液法	X=0.05	固相反応法
8	X=0.2 y=0.3	Ti,Si 1.0%,1.0%	X=0.2	固相反応法	X=0.1	"
9	"	Ce 1.0%	"	"	"	"
10	X=0.1 y=0.5	Ti,Zi 1.0%,1.0%	X=0.15	水溶液法	X=0.01	水熱合成法
11	"	なし	"	"	"	"

試料番号 11 は比較例

表 1 において試料 1 ~ 4 は、赤色蛍光体に  $(Y, Gd)_{1-x}B O_3 : Eu_x$ 、緑色蛍光体に  $(Zn_{2-x}SiO_4 : Mn_x)$ 、青色蛍光体に  $(Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x)$  を用いた組み合わせのものであり、  
5 すなわち Y、Ba 元素に対する Eu の置換比率、および Zn 元素に対する Mn の置換比率および Mg、Al と置換する 4 価のイオン（元素）の種類と量を表 1 のように変化させたものである。

試料 5 ~ 10 は、赤色蛍光体に  $(Y_{2-x}O_3 : Eu_x)$ 、緑色蛍光体に  $(Ba_{1-x}Al_{12}O_{19} : Mn_x)$ 、青色蛍光体に  $(Ba_{1-x-y}Sr, MgAl_{10}O_{17} : Eu_x)$  を用いた組み合わせのものであり、上記  
10 と同様、蛍光体合成方法の条件および発光中心の置換比率および青色蛍光体を構成する Mg、Al イオンと置換する 4 価のイオン（元素）の種類と量を表 1 のように変化させたものである。

また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表 1 に示す  
15 各蛍光体粒子を使用して蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作成した。そのときの蛍光体インキの粘度（25℃）について測定した結果を、いずれも粘度が 1500 CP ~ 30000 CP の範囲に保たれている。形成された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布されていた。

20 また、各色における蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径 0.1 μm ~ 3.0 μm、最大粒径 8 μm 以下の粒径のものが各試料に使用されている。

なお、試料 11 は各色蛍光粒子には特に処理は行っていない従来の蛍光体粒子を用いた比較例である。

25 （実験 1）

作成された試料 1 ～ 10 および比較サンプルである試料 11 について、背面パネル製造工程における蛍光体焼成工程（520℃、20分）において、各色の輝度がどう変化するかをモデル実験（各色の焼成前後の変化率、焼成前は粉体の焼成後はペーストを塗布、  
5 焼成後の輝度を測定）で行い輝度および輝度変化率を測定した。

（実験 2）

パネル製造工程におけるパネル張り合せ工程（封着工程 450℃、20分）前後の各蛍光体の輝度変化（劣化）率を測定した。

（実験 3）

10 パネルを各色に点燈した時の輝度および輝度劣化変化率の測定は、プラズマディスプレイ装置に電圧 200V、周波数 100kHz の放電維持パルスを 100 時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度を測定し、そこから輝度劣化変化率（ $\frac{\text{印加後の輝度} - \text{印加前の輝度}}{\text{印加前の輝度}} \times 100$ ）を求めた。

15 また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し 1ヶ所でも認められたならば、ちらつきがあるとして認知する。また、パネルの輝度分布については白表示時の輝度を輝度計で測定して、その全面の分布を示した。

これら実験 1 ～ 3 の各色の輝度および輝度劣化変化率について  
20 の結果を表 2 に示す。

表 2

試料 番号	背面パネル工程蛍光体 焼成 520°Cによる 輝度劣化率(%)			パネル張り合せ工程封着 時(450°C)における蛍光 体の輝度劣化率(%)			200V,100KHzの放電維持パル ス 100 時間印加後 パルスの 輝度変化率(%)			アドレス放電 時のアドレス ミスの有無	青色全面点 燈時の輝度 cd/cm <sup>2</sup>
	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色	青色	赤色	緑色		
1	-0.5	-1.2	-4.9	-2.8	-2.6	-13.0	-2.4	-4.4	-14.5	なし	80.4
2	-0.7	-1.3	-4.0	-2.1	-2.4	-13.2	-2.3	-4.1	-14.2	"	83.2
3	-0.4	-1.4	-4.5	-2.5	-2.3	-12.9	-2.4	-4.0	-14.6	"	89.5
4	-0.3	-1.4	-4.7	-2.0	-2.2	-12.7	-2.0	-4.2	-14.1	"	89.4
5	-0.4	-1.5	-4.9	-2.2	-2.0	-12.9	-2.2	4.3	-14.8	"	87
6	-0.8	-1.2	-4.3	-2.4	-2.3	-12.6	-2.1	-4.1	-14.9	"	90.1
7	-0.6	-1.4	-4.5	-2.2	-2.4	-12.3	-2.5	-4.2	-14.7	"	88.5
8	-0.5	-1.2	-4.3	-2.5	-2.5	-12.5	-2.3	-4.3	-15.1	"	92.5
9	-0.4	-1.5	-4.1	-1.8	-2.1	-12.8	-3.9	-4.1	-15.6	"	93
10	-0.5	-1.3	-4.2	-1.9	-2.3	-13.0	-1.8	-4.1	-14.8	"	89.4
11	-5.5	-1.5	-4.1	-21.5	-2.1	-13.2	-35	-4.1	-15.6	あり	45.8

試料番号 11 は比較例

表 2 に示すように試料 1 1 において、青色蛍光体に 4 価のイオンで置換処理を施していない試料では、各工程における輝度劣化率  
5 率が大きい。特に、青色は蛍光体焼成工程で 5.5%、封着工程で 21.5%、200V、100kHz の加速寿命テストで 35% の輝度低下が見られるのに対し、試料 1 ~ 10 については青色の変化率がすべて 3% 以下の値となっており、しかもアドレスミスもない。

これは、青色蛍光体を構成する Mg、Al イオン（元素）を 4 価のイオン（元素）となる物質（Ti、Zr、Hf、Si、Ge、  
10 Sn、Ce）で置換することにより、青色蛍光体中の酸素欠陥（特に Ba-O 近傍の酸素欠陥）が大幅に減少したためである。このため、蛍光体焼成時のまわりの雰囲気による水あるいは、パネル封着時の MgO や隔壁、封着フリット材および蛍光体から出た水が蛍光体の表面の欠陥層（Ba-O 層近傍の酸素欠陥）に吸着し  
15 なくなったためである。

#### （実験 4）

モデル実験として、青色蛍光体の Mg、Al（元素）イオンを 4 価の（元素）イオンで置換していない蛍光体について、60℃  
90% の相対湿度中に 10 分間放置した後、100℃で乾燥しそ  
20 の後これらの蛍光体の TDS 分析（昇温脱離ガス質量分析）の結果、水の物理吸着（100℃付近）および化学吸着（300℃～500℃）のピークが、置換処理をした試料（試料 1 ~ 10）と比較して 10 倍多い結果となった。

#### （実験 5）

25 上記実験 1 においては、本発明による青色蛍光体をプラズマデ

ディスプレイ装置に用いた例であるが、同じく紫外線により励起されることにより発光する蛍光灯に、本発明による青色蛍光体のMg、Alを4価のイオンで置換した蛍光体を用いた蛍光灯サンプルを作成した。

- 5 公知の蛍光灯において、ガラス管内壁に形成される蛍光体層として、上記表1に示す試料7の条件下で作成した各色の蛍光体を混合したものを塗布して形成して試料12を作成した。比較例として、従来の固相反応で作成し、置換処理していない試料(表1)の条件下で作成した各色蛍光体を混合したものを塗布した比較例
- 10 の試料13も同様に作成した。その結果を表3に示す。

表 3

試料 番号	蛍光体	輝度(cd/m <sup>2</sup> )	100V,60Hz 5000時間 後の輝度変化
12	試料番号7の蛍光体	6750	-1.00%
* 13	試料番号11の蛍光体	6600	-14.6%

\* 試料番号13は比較例

#### 産業上の利用可能性

- 以上述べてきたように本発明によれば、蛍光体層を構成する青色
- 15 色蛍光体の結晶中のMg、Al元素を4価の原子価を有する元素で置換したことにより、蛍光体層の各種工程での劣化を防止することができ、パネルやランプの輝度および寿命、信頼性の向上を実現することができる。



## 請求の範囲

1. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、  
各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が  
5 紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを  
備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は青色  
蛍光体を有し、かつ当該青色蛍光体は、AlあるいはMg元素の  
一部をTi、Zr、Hf、Si、Ge、Sn、Ceの内のいずれ  
か一種以上の元素で置換した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ あるい  
10 は $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物で構成し  
たことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

2. 紫外線により励起されて可視光を発光する $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ あるいは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の結晶  
構造からなる青色蛍光体であって、当該蛍光体を構成するAlあ  
15 るいはMg元素を4価の価数を取る元素で置換したことを特徴と  
する蛍光体。

3. 4価の価数を取る元素が、Ti、Zr、Hf、Si、Ge、  
Sn、Ceの内いずれか一種以上であることを特徴とする請求項  
2記載の蛍光体。

20 4. 4価の価数を取る元素のAlあるいはMg元素との置換量  
が、0.1%～3.0%であることを特徴とする請求項2記載の  
蛍光体。

5. 青色蛍光体を構成する元素〔Ba、Mg、Al、Eu、M  
(ただしMは、Ti、Zr、Si、Ge、Sn、Ceのいずれか  
25 一種)〕を含む金属塩あるいは有機金属塩と水性媒体を混合する

ことにより混合液を作成する混合液作成工程と、当該混合液を乾燥後還元雰囲気中で焼成して  $Ba_{1-x}(Mg_{1-a}M_a)(Al_{1-b}M_b)Al_{10}O_{17}:Eu_x$  および  $Ba_{1-x-y}Sr_y(Mg_{1-a}M_a)(Al_{1-b}M_b)Al_{10}O_{17}:Eu_x$  蛍光体（ただし  $M$  は、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Si$ 、  
 5  $Ge$ 、 $Sn$ 、 $Ce$  のいずれか一種）を作成する工程とを有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

6. 原料と水性媒体とを混合することにより混合液を作成する混合液作成工程と、当該混合液と塩基性水溶液とを混合することにより水和物を形成する  $Mg$  あるいは  $Al$  元素を 4 価の価数を取る  
 10 元素で置換した  $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$  あるいは  $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}$  の青色蛍光体前駆体作成工程と、当該前駆体をアルカリ水とが混合された溶液に対して水熱合成時の温度が  $100^\circ C \sim 350^\circ C$  で圧力が  $0.2 MPa \sim 25 MPa$  の状態で水熱合成反応を行う水熱合成工程と、 $1350^\circ C \sim 1600^\circ C$  で窒素-水素雰囲気中でアニール処理する工程と、分級する工程とを  
 15 有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

FIG. 1

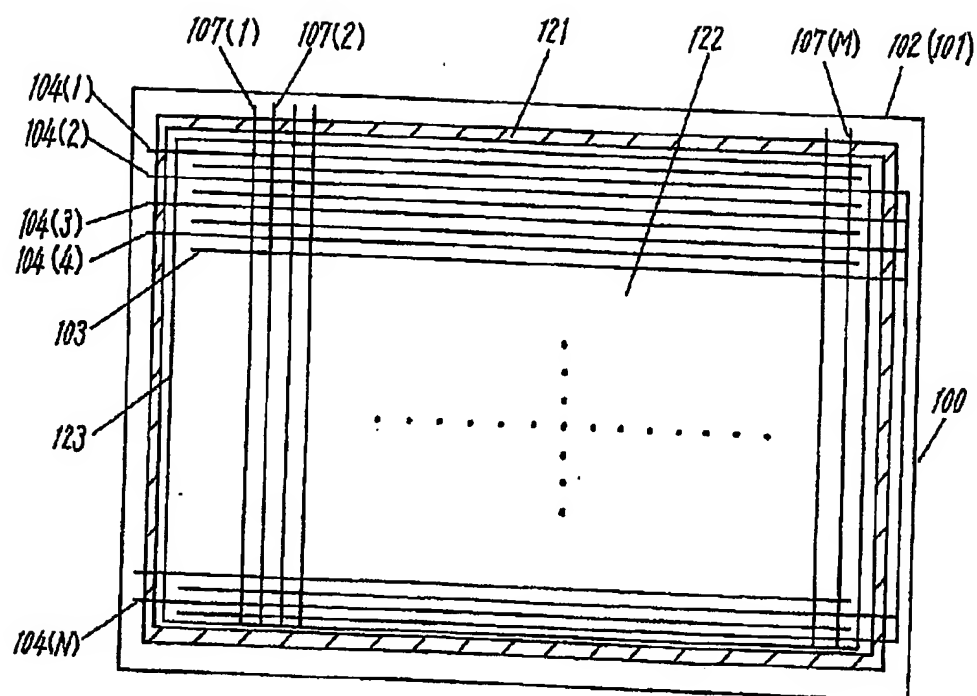


FIG. 2

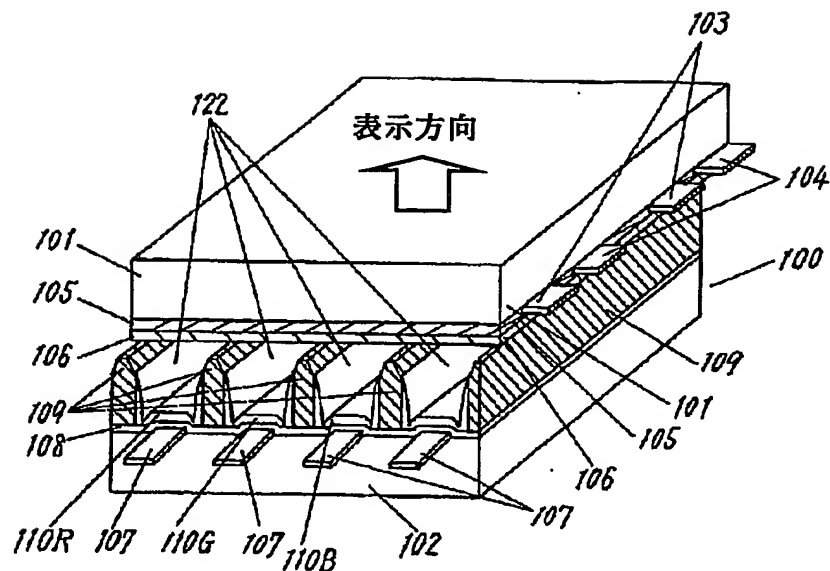
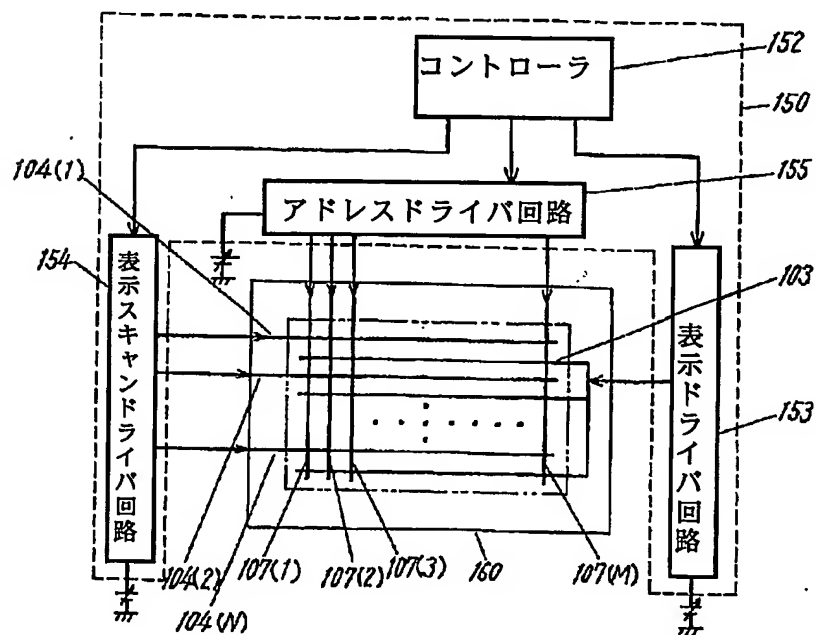


FIG. 3



3/5

FIG. 4

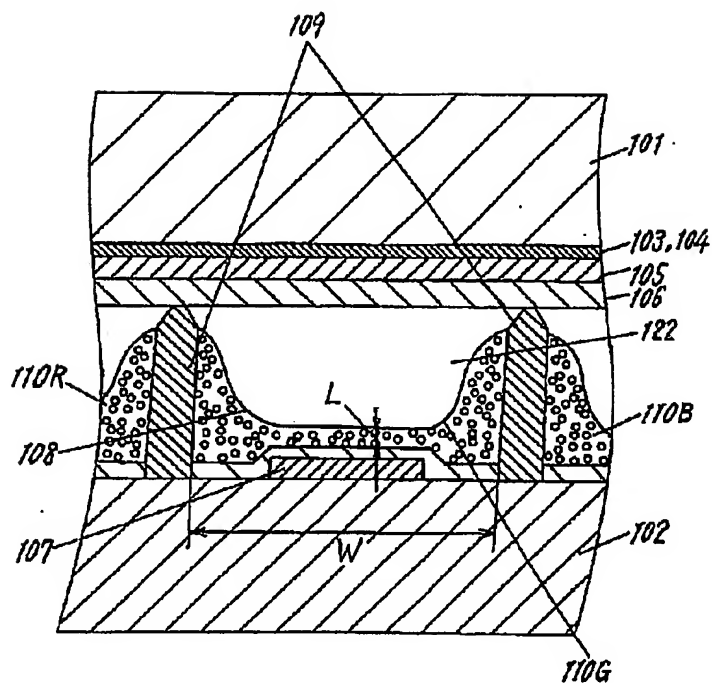


FIG. 5

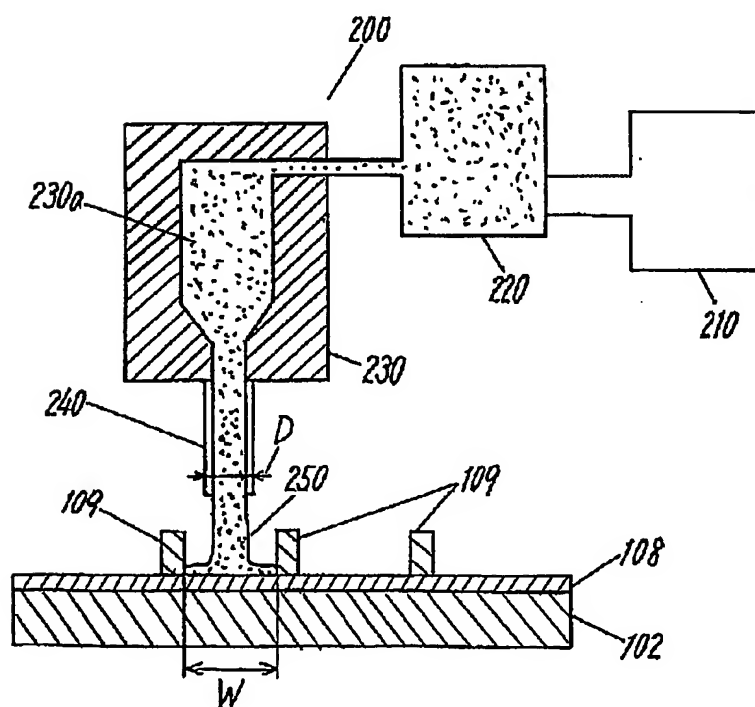
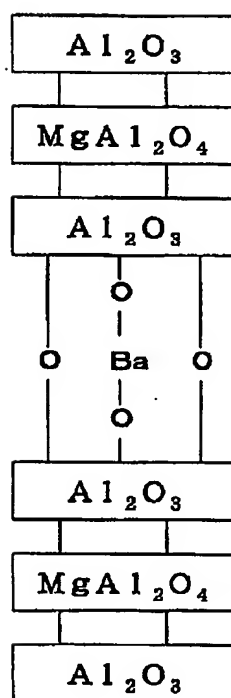


FIG. 6



## 図面の参照符号の一覧表

1 0 0	P D P
1 0 1	前面ガラス基板
1 0 3	表示電極
1 0 4	表示スキャン電極
1 0 5	誘電体ガラス
1 0 6	M g O 保護層
1 0 7	アドレス電極
1 0 8	誘電体ガラス層
1 0 9	隔壁
1 1 0 R	蛍光体層 (赤)
1 1 0 G	蛍光体層 (緑)
1 1 0 B	蛍光体層 (青)
1 2 2	放電空間

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09262

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/64, H01J11/02, H01J17/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/08-11/89, H01J11/02, H01J17/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-89759 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 03 April, 2001 (03.04.01), Claim 1; example 1 & EP 1076083 A1	1-6
A	JP 2001-55567 A (Fujitsu Ltd.), 27 February, 2001 (27.02.01), Claims 3, 5; examples (Family: none)	1-6
A	JP 2000-34478 A (Kasei Optonix, Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), Claim 1; Par. Nos. [0017], [0021] (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 26 November, 2002 (26.11.02)

Date of mailing of the international search report  
 10 December, 2002 (10.12.02)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>. C09K11/64, H01J11/02, H01J17/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>. C09K11/08-11/89, H01J11/02, H01J17/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-89759 A (コーニンクレッカフィリップ・スエレクトロニクスエス・イ) 2001. 04. 03 請求項 1, 実施例 1 & EP 1076083 A1	1-6
A	JP 2001-55567 A (富士通株式会社) 2001. 02. 27 請求項 3, 5, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-34478 A (化成オプトニクス株式会社) 2000. 02. 02 請求項 1, 段落 0017, 0021 (ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.11.02

国際調査報告の発送日

10.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4 V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483